

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PTO 03-5315

Japanese Kokai Patent Application
No. Hei 4[1992]-353443

Resin-Coated Metal Plates for Container Materials and Metal Container

Yoichi Yoshihara et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
WASHINGTON, D.C. SEPTEMBER 2003
TRANSLATED BY THE RALPH MCELROY TRANSLATION COMPANY

JAPANESE PATENT OFFICE
PATENT JOURNAL (A)
KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 4[1992]-353443

Int. Cl. ⁵ :	B 32 B	15/08
	B 29 C	71/02
	B 65 D	65/40
	C 08 G	63/16
	C 08 G	63/183
	//B 29 K	67:00
	B 29 L	22:00

Sequence Nos. for Office Use:	7148-4F
	8115-4F
	9028-3E
	7211-4J

Filing No.:	Hei 3[1991]-129790
Filing Date:	May 31, 1991
Publication Date:	December 8, 1992
No. of Claims:	2 (Total of 7 pages)
Examination Request:	Not filed

RESIN-COATED METAL PLATES FOR CONTAINER MATERIALS AND METAL
CONTAINER

[yoki zaiŕyo jushi-toko kinzoku ita oyobi kinzoku yoki]

Inventors:	Yoichi Yoshihara et al.
Applicants:	Nippon Steel Corp. Mitsui Petrochemical Industries Ltd.

[There are no amendments to this patent.]

Claims

1. A resin-coated metal plate for metal containers, characterized in that one surface of a metal plate is subjected to plating with a metal such as Sn, Ni, Zn or Cr, or is subjected to chemical conversion coating [with a material] such as hydrated oxides of chromium or phosphorus or both surfaces are subjected to plating with a metal such as Sn, Ni, Zn or Cr, or to chemical conversion coating [with a material] such as hydrated oxides of chromium or phosphorus or one surface is subjected to plating with a metal such as Sn, Ni, Zn and or Cr, and the other surface is subjected to a chemical conversion heterofilm treatment, whereupon the thermoplastic polyester resin composition indicated in (A) below is coated thereupon:

(A) a thermoplastic polyester resin composition having an alloying ratio of 5-100% as defined by the formula below, produced by a thermal fusion reaction between 95-5 wt% crystalline polyester and 5-95 wt% noncrystalline polyester.

[Formula 1]

Alloying ratio = $(T_{m1} - T_{m3} / T_{m1} - T_{m2}) \times 100$ or alloying ratio = $(T_{g1} - T_{g3} / T_{g1} - T_{g2}) \times 100$

T_{m1} and T_{g1} : Melting point or glass transition temperature of the raw material crystalline polyester resin:

T_{m2} or T_{g2} : Melting point or glass transition temperature when the raw material crystalline polyester resin and noncrystalline polyester resin have completely undergone a thermal fusion reaction. Specifically, the melting point or glass transition temperature of a random copolymer polyester resin having the same monomer composition:

T_{m3} or T_{g3} : Melting point or glass transition temperature of the thermoplastic polyester resin.

2. A metal container, characterized in that the resin-coated metal plate according to claim 1 is molded into a container or part of a container, and in addition, the degree of crystallization of the resin after a dry or wet thermal treatment is 0 to less than 5%.

Detailed description of the invention

[0001]

Industrial application field

The present invention relates to a thermoplastic polyester resin-coated metal plate used as a material for containers, and a metal container formed by process molding and thermal treatment. More specifically, the present invention relates to a thermoplastic polyester resin-coated metal plate and metal container where the thermoplastic polyester resin is a crystallization-resistant polymer alloy, so that degradation of secondary processing capacity and

* [Numbers in the right margin indicate pagination of the original text.]

binding properties do not occur due to crystallization of the coating resin layer, even when the material is subjected to molding processes and subsequent thermal treatment.

[0002]

Prior art

In the past, resin-coated metal plates for containers and metal containers produced by process molding thereof have been offered in Japanese Kokai Patent Application No. Sho 52[1977]-65579. Specifically, in this invention, a plate-form metal substrate is coated with a film layer of thermoplastic polyester resin film having a degree of crystallization in the range of 0-30% to produce a coated metal, which is then drawn or ironed. The molding is subjected to a dry or wet thermal treatment, thereby increasing the crystallinity of the thermoplastic polyester resin film layer to produce a value in the range of 5-50%. In addition, in Japanese Kokai Patent Application No. Sho 52[1977]-65588, an invention is offered wherein a special thermoplastic polyester resin is used, and the degree of crystallization of the resin layer is controlled to a range of 0 to 30% under specified thermal treatment conditions. In Japanese Kokai Patent Application Nos. Sho 60[1985]-168643, Sho 60[1985]-170532 and Sho 60[1985]-172637, inventions are offered wherein degradation properties are improved by increasing the molecular orientation of the thermoplastic polyester coating by means of high-level processing such as drawing or ironing.

[0003]

Problems to be solved by the invention

With this type of conventional resin-coated metal plate used for metal containers, the resin such as polyethylene terephthalate that coats the material undergoes recrystallization during the container production processes and during subsequent drying, external surface printing and sterilization processes involving heat treatments. As a result, there are problems with loss of binding and degradation of impact resistance in the coating resin.

[0004]

Means to solve the problems

The present invention involves alloying noncrystalline polyester with this type of conventional crystalline polyester resin, so that crystallization of the resin coating is controlled during the aforementioned container formation processes and during subsequent drying, external surface printing, sterilization and other heating treatments. As a result, degradation of the resin binding properties and impact resistance is prevented.

[0005]

The present invention is described in detail below.

[0006]

The present invention involves applying a corrosion-resistant metal coating such as Sn, Cr or Ni onto one or both surfaces of a metal plate, and then performing a chromate or other chemical conversion treatment for an appropriate time period, followed by coating of the thermoplastic polyester resin composition indicated by (A) below.

[0007]

(A) A thermoplastic polyester resin composition having an alloying ratio of 5-100% as defined by the formula below, produced by a thermal fusion reaction between 95-5 wt% crystalline polyester, and 5-95 wt% noncrystalline polyester.

[0008]

[Formula 2]

Alloying ratio = $(T_{m1} - T_{m3} / T_{m1} - T_{m2}) \times 100$ or alloying ratio = $(T_{g1} - T_{g3} / T_{g1} - T_{g2}) \times 100$

[0009]

T_{m1} and T_{g1} : Melting point or glass transition temperature of the raw material crystalline polyester resin.

T_{m2} or T_{g2} : Melting point or glass transition temperature when the raw material crystalline polyester resin and noncrystalline polyester resin have completely undergone a thermal melting reaction. Specifically, the melting point or glass transition temperature of a random copolymer polyester resin having the same monomer composition.

T_{m3} or T_{g3} : Melting point or glass transition temperature of the thermoplastic polyester resin.

[0010]

T_{m1} , T_{m2} , T_{m3} or T_{g1} , T_{g2} and T_{g3} are melting points or glass transition temperatures obtained using a differential thermal analyzer (Perkin Elmer model 7) at a rate of temperature elevation of 10°C/min. The distinction between crystalline and noncrystalline is that, when using a differential thermal analyzer by the same method, a material that exhibits a melting point peak is referred to as a crystalline polyester, whereas a material that exhibits only a glass transition temperature, or a material that does not exhibit a glass transition temperature or melting point peak, is referred to as a noncrystalline polyester.

[0011]

Examples of the aforementioned crystalline polyester that may be cited include polyethylene terephthalate (PET below), polybutylene terephthalate (PBT below), polyethylene terephthalate (PEN below) and copolymers thereof. However, examples are not restricted to these compounds, as the term refers to thermoplastic polyesters having melting points of 200°C or greater.

[0012]

Examples of the aforementioned noncrystalline polyester that may be cited include polyethylene isophthalate (PEI below), polyethylene terephthalate copolyester containing 30 mol% cyclohexane-dimethyl [*sic*; dimethyl], polyethylene terephthalate containing 20 mol% or more isophthalic acid, polyarylate and polyester polycarbonate. However examples are not restricted to these compounds, as the term refers to noncrystalline thermoplastic polyesters with glass transition temperatures of 20°C or greater, with 40°C or greater being preferred.

[0013]

In addition, examples of well-known binders that may optionally be used for resin characteristic reformation in these thermoplastic polyesters include well-known blending agents such as antioxidants, thermal stabilizers, melt viscosity conditioners, slip agents, impact resistance agents, pigments, dyes and antistatic agents.

[0014]

The present invention is described in additional detail below.

[0015]

The metal plate used in the present invention may be aluminum, iron or an alloy having these materials as primary components. However, materials are not restricted to these, as the present invention may be used, in general, with all metal materials used as members for containers. In order to endow the metal plate with corrosion resistance and binding properties that will allow it to be used in such applications, the materials are subjected to a surface treatment for an appropriate period of time, e.g., a plating treatment using a metal such as Sn, Ni, Cr, Zn, Al or alloys thereof, or chemical conversion coating with a material such as hydrated oxides of chromium or phosphorus. Examples of these coating methods that may be cited are common electroplating, fusion plating, chemical plating or simple coating. In addition, the thickness of the metal plate will differ depending on the size of the container and its application, but in general, a

plate with a thickness in the range of 0.10 mm to 1.5 mm is used. However, there are cases where metal foil-form material with a thickness of 0.05-0.10 mm is used in special applications.

[0016]

Although the aforementioned thermoplastic polyester resin composition is coated onto the surface treated metal plate, there are no particular restrictions on the coating method. However, film lamination methods in which film-form material is heated and affixed, or extrusion lamination methods in which the polyester resin is melt-extruded from a T-die and is simultaneously coated directly on the plate, are common well-known methods that are preferred. In this case, the degree of crystallization of the coated resin has a significant influence on the binding properties of the resin layer subsequent to processing and thermal treatment. It is thus preferable for the degree of crystallization of the polyester resin to be as close to 0% as possible, or noncrystalline, at the point when the polyester resin is coated onto the metal plate using the above methods. Consequently, the films that are used in film lamination methods are undrawn noncrystalline materials that have not been subjected to drawing during molding, and in addition, are preferably quenched after thermal affixing. However, it is also possible to render the material noncrystalline by carrying out a reheat melt-quench treatment subsequent to thermal adhesion. Moreover, with extrusion lamination methods, the resin that has been coated is in a nearly noncrystalline condition because the resin is coated directly onto the metal plate in a melted state. Actual measurements have yielded values in the range of about 0-3%. Measurement of the degree of crystallization of the polyester resin in this case was carried out in accordance with a method that employs X-ray analysis, as disclosed in Japanese Kokai Patent Application No. Sho 52[1977]-65579.

[0017]

The method whereby the thermoplastic polyester resin composition is prevented from crystallizing, which is the most significant aspect of the present invention, is characterized in that the crystalline polyester resin and noncrystalline polyester resins are subjected to a thermal melting reaction to alloy them. Thermoplastic polyester resins are crystalline, and in order to maintain processing properties and binding properties when plates are used in metal containers, it is preferable for the resins to be as noncrystalline as possible when coated onto the metal plates. However, crystalline polyester resin will progressively crystallize during processing, and will be additionally crystallized during the processes occurring subsequent to metal container production (coating/printing, or foodstuff thermal sterilization retort treatments). Consequently, loss of binding characteristics and impact resistance has been a significant problem. In addition, noncrystalline polyester is a well-known resin, but when this resin alone is used, there have been

problems with seizing and loss of impact resistance resulting from fusion during processing due to its low melting point. Although reformation methods can be readily conceived in which these resins are simply blended, it was found that when 0-50% crystalline polyester and noncrystalline polyester were blended and evaluation was carried out after applying this mixture onto metal, the disadvantages of the noncrystalline polyester resin regarding processability and impact resistance, and the disadvantages of the crystalline polyester regarding processing and post-thermal-treatment binding and impact resistance were markedly manifested. Consequently, a resin that is amenable to practical use has not yet been produced. However, the inventors of the present invention, et al., discovered that a coating resin that manifests sufficient performance in metal containers can be obtained, not by simply blending the crystalline polyester resin and noncrystalline polyester resin, but by forcing an ester exchange reaction to occur in parts of these resins during resin fusion using PET-PEI copolymer resin as the noncrystalline polyester resin, thus producing a "polymer alloy". This resin composition can be manufactured by melt-fusion of 95-5 wt% crystalline polyester and 5-95 wt% noncrystalline polyester, and controlling the alloying ratio to 5-100%. In addition, the blending ratio of the noncrystalline polyester in optimal compositions of the alloyed polyester resin will be different, depending on the type and use of the metal container. Thus, in cases where there is a comparatively low processing level in bending processes, press-punching processes, container lidding processes or drawing processes, and the container is subjected to light or no thermal sterilization treatments after loading the container contents, then materials produced using a blending ratio in the range of 5-40% will maintain a degree of crystallization of 0-5%, even after these processes or thermal treatments. Favorable steel plate binding properties and impact resistance will thus be adequately manifested. In addition, when extreme thermal sterilization conditions are used with materials that are subjected to the aforementioned comparatively low levels of processing, or materials that are subjected to fairly high levels of processing, it is necessary for the blending ratio of noncrystalline polyester to be increased. The optimal range in such cases is to be shifted significantly higher to 40-95% (refer to Figure 1).

/4

[0018]

The thickness of the alloyed polyester resin coating will vary, depending on the type and application of the metal container, but a range of 5-200 μm is generally used, with a range of 10-100 μm being particularly desirable. The lower limit, in this case, is determined in consideration of damage during processing or the corrosion resistance of the resin, and the upper limit is determined in accordance with cost issues.

[0019]

Application examples

Details of the present invention are presented below using application examples.

[0020]

Application Example 1

After using a common method to degrease and acid-wash a low-carbon cold-worked steel plate that had been cold-worked and annealed by common methods, conventional Sn plating, Sn-Ni alloy plating or Sn-Zn alloy plating was carried out at 0.05-11.2 g/m². A chromate treatment was then carried out, and the material was then coated with an alloyed polyester resin having a noncrystalline polyester blending ratio of 5-40% and an alloying ratio of 20-40%. The material was then subjected to various evaluation tests.

[0021]

Application Example 2

In Application Example 1, the material was coated with an alloyed polyester resin having a noncrystalline polyester blending ratio of 40-95% and an alloying ratio of 40-100%. The material was then subjected to various evaluation tests.

[0022]

Application Example 3

After using a common method to degrease and acid-wash a low-carbon cold-worked steel plate that had been cold-worked and annealed by common methods, conventional Cr plating was carried out at 1-200 mg/m². The material was then coated with an alloyed polyester resin having a noncrystalline polyester blending ratio of 5-40% and an alloying ratio of 20-40%. The material was then subjected to various evaluation tests.

[0023]

Application Example 4

In Application Example 3, the material was coated with an alloyed polyester resin having a noncrystalline polyester blending ratio of 40-95% and an alloying ratio of 40-100%. The material was then subjected to various evaluation tests.

[0024]

Application Example 5

After using a common method to degrease and acid-wash a low-carbon cold-worked steel plate that had been cold-worked and annealed by common methods, a chromate treatment was carried out. The material was then coated with an alloyed polyester resin having a noncrystalline polyester blending ratio of 5-40% and an alloying ratio of 20-40%. The material was then subjected to various evaluation tests.

[0025]

Application Example 6

In Application Example 5, the material was coated with an alloyed polyester resin having a noncrystalline polyester blending ratio of 40-95% and an alloying ratio of 40-100%. The material was then subjected to various evaluation tests.

[0026]

Comparative Example 1

After using a common method to degrease and acid-wash a low-carbon cold-worked steel plate that had been cold-worked and annealed by common methods, conventional Sn plating, Sn-Ni alloy plating or Sn-Zn alloy plating was carried out at 0.05-11.2 g/m². In addition, a chromate treatment was carried out, and the material was then coated with a crystalline polyester resin having a noncrystalline polyester blending ratio of 0% and an alloying ratio of 0%. The material was then subjected to various evaluation tests.

[0027]

Comparative Example 2

After using a common method to degrease and acid-wash a low-carbon cold-worked steel plate that had been cold-worked and annealed by common methods, conventional Cr plating was carried out at 1-200 mg/m². The material was then coated with an alloyed polyester resin having a noncrystalline polyester blending ratio of 50% and an alloying ratio of 5%. The material was then subjected to various evaluation tests.

[0028]

Comparative Example 3

After using a common method to degrease and acid-wash an aluminum plate that had been cold-worked and annealed by common methods, a chromate treatment was carried out. The material was then coated with a crystalline polyester resin having a noncrystalline polyester

blending ratio of 0% and an alloying ratio of 0%. The material was then subjected to various evaluation tests.

[0029]

Comparative Example 4

After using a common method to degrease and acid-wash a low-carbon cold-worked steel plate that had been cold-worked and annealed using common methods, common Sn plating was carried out at 2.8 g/m^2 , and a chromate treatment was then carried out. Subsequently, the material was coated with noncrystalline polyester resin having a noncrystalline polyester blending ratio of 100%, and various evaluation tests were carried out.

[0030]

Comparative Example 5

After using common methods to degrease and acid-wash a low-carbon cold-worked steel plate that had been cold-worked and annealed using common methods, common Cr plating was carried out at 90 mg/m^2 . Subsequently, the material was coated with noncrystalline polyester resin having a noncrystalline polyester blending ratio of 100%, and various evaluation tests were carried out.

[0031]

Application Example 6

After using common methods to degrease and acid-wash an aluminum plate that had been cold-worked and annealed using common methods, a chromate treatment was carried out. Subsequently, the material was coated with noncrystalline polyester resin having a noncrystalline polyester blending ratio of 100%, and various evaluation tests were carried out.

/5

[0032]

The materials from the application examples and comparative examples of the present invention were subjected to treatments (a)-(c) shown below. In regard to characteristics, the degree of crystallization was measured using an X-ray diffraction method, and the impact resistance test described below was carried out. The results were compared.

[0033]

The compositions and results of thermal analysis carried out on the thermoplastic polyester resins used in the working examples and comparative examples of the present invention are presented in Table 1.

[0034]

Table 1

実験例 No. ①	④ 熱可塑性ポリエステル樹脂の組成 ②		DSC*)に示れるピーク温度 ⑤						計算式での アロイ化率 (%) ⑥
	③結晶性ポリエステル	非晶性ポリエステル	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	T _{m3} (°C)	T _{g1} (°C)	T _{g2} (°C)	T _{g3} (°C)	
1-1, 3-1, 5-1	J-125 (*) 85wt%	A (*) 5wt%	255	240	252.0	-	-	-	29.0
1-2, 1-5, 1-6, 3-3, 5-3	J-125 (*) 80wt%	A (*) 20wt%	255	235	249.7	-	-	-	25.5
1-4, 3-3, 3-4, 5-3, 5-4	J-125 (*) 70wt%	B (*) 30wt%	-	-	-	76.0	70.0	74.8	20.0
1-1, 1-7, 1-8, 2-1, 6-1	J-125 (*) 60wt%	B (*) 40wt%	255	230	245.0	-	-	-	40.0
3-3, 4-1, 5-3	J-125 (*) 50wt%	A (*) 40wt%	-	-	-	76.0	70.0	73.0	50.0
2-2, 4-2, 6-2	J-125 (*) 45wt%	A (*) 55wt%	-	-	-	76.0	70.0	72.4	50.0
1-4, 2-5, 2-7, 4-1, 6-4	J-125 (*) 20wt%	B (*) 80wt%	255	230	240.0	-	-	-	59.0
2-5, 4-5, 6-5	J-125 (*) 20wt%	A (*) 80wt%	-	-	-	76.0	70.0	70.0	100.0
2-3, 4-3, 6-3	J-125 (*) 5wt%	A (*) 95wt%	255	215	213.0	-	-	-	60.0
⑦ 比較例1, 3	J-125 (*) 100wt%	A (*) 0wt%	255	-	255.0	-	-	-	0.0
⑧ 比較例2,	J-125 (*) 50wt%	A (*) 50wt%	255	235	254.2	-	-	-	4.0
⑨ 比較例4, 5, 6	J-125 (*) 0wt%	A (*) 100wt%	-	-	-	-	-	-	-

*) DSC: Scanning thermal analyzer Model 7, manufactured by Perkin Elmer.

*1 J-125: Crystalline polyester, manufactured by Mitsui Petro K.K.,

*2 A: Noncrystalline polyester (IA/TA/EG = 50/50/100 mol%, intrinsic viscosity 0.85)

*3 B: Copolyester (TA/CHDM/EG = 100/30/40 mol%), manufactured by Eastman Kodak

- Key:
- 1 Application Example No.
 - 2 Composition of thermoplastic polyester resin
 - 3 Crystalline polyester
 - 4 Noncrystalline polyester
 - 5 Peak temperatures indicated by DSC*)
 - 6 Alloying ratio according to the computational formula (%)
 - 7 Comparative Examples 1 and 3
 - 8 Comparative Example 2
 - 9 Comparative Examples 4, 5 and 6

[0035]

(a) Processing tests

The processing tests were carried out on a 100 x 30 mm sample material using a common tensile tester, and tensile processing was carried out at an elongation of 30%.

[0036]

(b) Thermal treatment

Thermal treatment was carried out for 10 min at 200°C in air using a drying oven.

[0037]

(c) Retort treatment

The retort treatment was carried out for 90 min in soft water at 120°C using a common pressure tank.

[0038]

(d) Impact resistance test

The impact resistance test was carried out alone, or in conjunction with tests (a), (b) and (c) above. A steel sphere with a mass of 300 g was dropped at a height of 50 cm, and the site of impact was observed for resin coating defects by means of an ERV test.

[0039]

ERV test method: The sample to be measured is used as the positive electrode and platinum is used as the counterelectrode in 1.0% sodium chloride aqueous solution. A 6V potential is applied between the two electrodes, and generated current is measured. The soundness of the coating is evaluated based on the magnitude of this current.

[0040]

The results from the above tests are compiled in Table 2.

[0041]

Table 2

/6

① 供試材	② 基板	③ メッキ被膜付着量				④ 被膜結晶化度 (%)			⑤ (d) ERV試験	⑥ 備考
		Ni (g/m ²)	Su (g/m ²)	Zn (g/m ²)	Cr (mg/m ²)	(a)	(b)	(c)		
⑦ 実 施 例	1-1	Fe	—	2.8	—	3~6	0~4	—	—	○
	1-2	↑	—	2.8	—	3~6	0~3	—	—	○
	1-3	↑	—	2.8	—	3~6	↑	—	—	○
	1-4	↑	—	5.6	—	3~6	↑	—	—	○
	1-5	↑	—	0.8	—	3~6	↑	—	—	○
	1-6	↑	—	2.8	—	20	↑	—	—	○
	1-7	↑	0.1	0.8	—	20	↑	—	—	○
	1-8	↑	—	2.8	0.5	20	↑	—	—	○
	2-1	Fe	—	2.8	—	3~6	↑	2~4	—	○
	2-2	↑	—	2.8	—	3~6	↑	1~4	—	○
	2-3	↑	—	2.8	—	3~8	↑	0~3	1~3	○
	2-4	↑	—	5.6	—	3~6	↑	1~3	2~4	○
	2-5	↑	—	2.8	—	20	↑	↑	↑	○
	2-6	↑	0.1	0.8	—	20	↑	↑	↑	○
	2-7	↑	—	2.8	0.5	20	↑	↑	↑	○
	3-1	Fe	—	—	—	90	0~4	—	—	○
	3-2	↑	—	—	—	90	0~3	—	—	○
	3-3	↑	—	—	—	90	↑	—	—	○
	3-4	↑	—	—	—	10	↑	—	—	○
	3-5	↑	—	—	—	200	↑	—	—	○
	4-1	Fe	—	—	—	90	↑	2~4	—	○
	4-2	↑	—	—	—	90	↑	1~4	—	○
	4-3	↑	—	—	—	90	↑	0~3	1~3	○
	4-4	↑	—	—	—	10	↑	1~3	2~4	○
	4-5	↑	—	—	—	200	↑	↑	↑	○

- Key:
- 1 Sample
 - 2 Stock plate
 - 3 Amount of plating film affixed
 - 4 Laminated film degree of crystallization (%)
 - 5 (d) ERV test
 - 6 Comments
 - 7 Application Examples

[0042]

① 供試材		③ メッキ被膜付着量				④ 713-1度膜結晶化度(X)			⑤ (d) ERV試験	⑥ 備考
		基板	Ni(g/m ²)	Sn(g/m ²)	Zn(g/m ²)	Cr(mg/m ²)	(a)	(b)	(c)	
⑦ 実施例	5-1	Al	—	—	—	10~50	0~4	—	—	○
	5-2	↑	—	—	—	10~50	0~3	—	—	○
	5-3	↑	—	—	—	10~50	↑	—	—	○
	5-4	↑	—	—	—	5	↑	—	—	○
	5-5	↑	—	—	—	100	↑	—	—	○
	6-1	Al	—	—	—	10~50	↑	2~4	—	○
	6-2	↑	—	—	—	10~50	↑	1~4	—	○
	6-3	↑	—	—	—	10~50	↑	0~3	1~3	○
	6-4	↑	—	—	—	5	↑	1~3	2~4	○
	6-5	↑	—	—	—	100	↑	↑	↑	○
⑧ 比較例	1-1	Fe	—	2.8	—	3~5	5~18	—	—	×
	1-2	↑	—	2.8	—	20	↑	—	—	×
	1-3	↑	—	5.6	—	3~5	↑	—	—	×
	1-4	↑	—	0.8	—	3~6	↑	—	—	×
	1-5	↑	0.1	0.8	—	20	↑	—	—	×
	1-6	↑	—	3.0	0.5	20	↑	—	—	×
	2-1	Fe	—	—	—	90	↑	—	—	×
	2-2	↑	—	—	—	10	↑	—	—	×
	2-3	↑	—	—	—	200	↑	—	—	×
	3	Al	—	—	—	10~50	↑	—	—	×
	4	Fe	—	2.8	—	3~6	0	0	0	×
	5	Fe	—	—	—	90	↑	↑	↑	×
	6	Al	—	—	—	10~50	↑	↑	↑	×

- Key: 1 Sample
 2 Stock plate
 3 Amount of plating film affixed
 4 Laminated film degree of crystallization (%)
 5 (d) ERV test
 6 Comments
 7 Application Examples
 8 Comparative Examples

[0043]

Effect of the invention

As stated above, metal plates coated with the thermoplastic polyester resin composition of the present invention can be readily processed to produce containers. Because the degree of crystallization of the polyester resin will undergo almost no degradation, even when subjected to thermal processes such as printing and retort treatments, the material can be offered as container materials having excellent binding properties and impact resistance. As a result, painting processes carried out by the container manufacturer can be eliminated, allowing a reduction in the cost of container manufacture.

Brief description of the figures

Figure 1 is an example showing the relationship between the blending ratio of noncrystalline polyester in the laminated PET coating and the degree of crystallization under various treatment conditions.

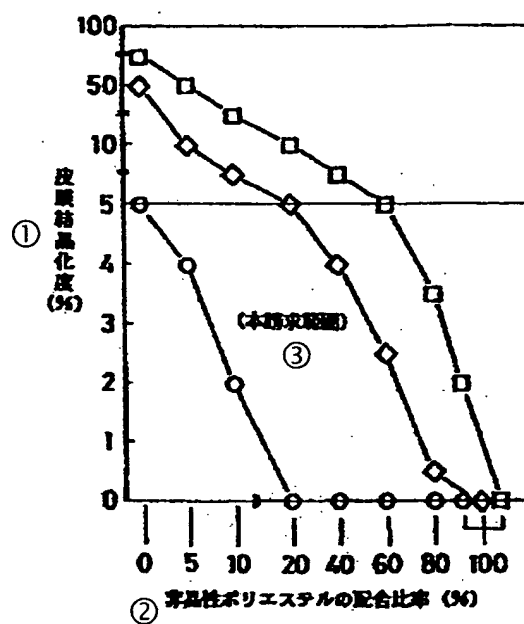


Figure 1

- Key:
- 1 Degree of crystallization of the coating (%)
 - 2 Blending ratio of the noncrystalline polyester(%)
 - 3 Scope of the claims.

Relationship between blending ratio of noncrystalline polyester and degree of crystallization under various thermal treatment conditions

(O: Drawing only, ◇: Drawing + thermal treatment, □: Drawing + thermal treatment + retort treatment)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-353443

(43) 公開日 平成4年(1992)12月8日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 15/08		F 7148-4F		
B 2 9 C 71/02		8115-4F		
B 3 2 B 15/08	1 0 4	7148-4F		
B 6 5 D 65/40		G 9028-3E		
C 0 8 G 63/16	NNT	7211-4J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全7頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-129790

(22) 出願日 平成3年(1991)5月31日

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(71) 出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 吉原良一

姫路市広畑区富士町1番地 新日本製鐵株式会社広畑製鐵所内

(72) 発明者 和氣亮介

姫路市広畑区富士町1番地 新日本製鐵株式会社広畑製鐵所内

(74) 代理人 弁理士 本多 小平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 容器材料用樹脂被覆金属板および金属容器

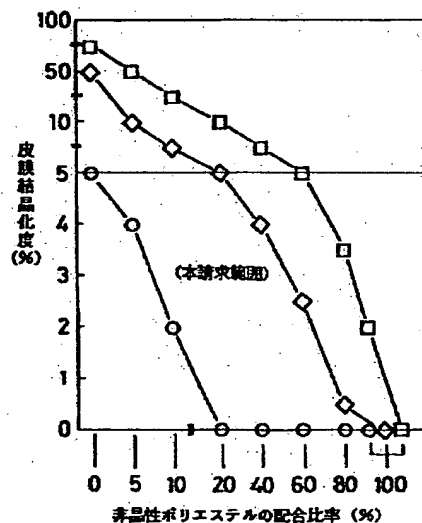
(57) 【要約】

【目的】 金属容器として加工、塗装、印刷、加熱処理等の工程を経た後も樹脂皮膜の密着性、耐衝撃性を満足する樹脂被覆金属板の提供。

【構成】 容器材料用の樹脂被覆鋼板に用いられる樹脂はポリエステルが一般的であるが、この樹脂は加工、加熱等の処理によって結晶化し、その結果、金属母材との密着不良並びに、耐衝撃性の劣化が生じる。この結晶化を抑制する方法として、本発明は非晶性ポリエステルを適量熱溶融反応させたアロイ化ポリエステルを見出した。このアロイ化ポリエステルのめっき又はクロメート処理を施した鉄アルミニウム等の金属容器用素材の上に被覆したものである。

【効果】 現在、製缶メーカーにて行っている加工後の塗装を省略することが可能であり、工程省略による缶製造コストの低減が可能である。また、食品フレバー性に優れたポリエステル樹脂により容器としての性能が向上する。

図1



非晶性ポリエステルの配合比率と各種熱処理条件における結晶化度との関係
 (○—引張り加工のみ、○—引張り加工+加熱処理、
 □—引張り加工+加熱処理+レドット処理)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属板の表面に片面のみSn, Ni, Zn, Cr等の金属メッキあるいは磷、クロム水和酸化物等の化成処理皮膜、または両面Sn, Ni, Zn, Cr等の金属メッキあるいは磷、クロム水和酸化物等の化成処理皮膜、並びに片面Sn, Ni, Zn, Cr等の金属メッキ片面磷、クロム水和酸化物等の化成処理異種皮膜を施した後、その上に下記(A)の熱可塑性ポリエステル*

$$\frac{T_{m1} - T_{m2}}{T_{m1} - T_{m2}} \times 100 = \text{アロイ化率又は}$$

T_{m1} 又は T_{G1} :原料の結晶性ポリエステル樹脂の融点又はガラス転移温度

T_{m2} 又は T_{G2} :原料の結晶性ポリエステル樹脂と非結晶性ポリエステル樹脂を完全に熱溶融反応させた時の融点又はガラス転移温度、即ち同じモノマー組成を持つランダム共重合体ポリエステル樹脂の融点又はガラス転移温度

T_{m3} 又は T_{G3} :熱可塑性ポリエステル樹脂の融点又はガラス転移温度

【請求項2】 請求項1の樹脂被覆金属板を容器または容器の一部に成型加工し、さらに、乾熱あるいは湿熱処理した後の樹脂の結晶化度が0~5%未満であることを特徴とする金属容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、容器材料として使用される熱可塑性ポリエステル樹脂被覆金属板および加工成型、加熱処理された金属容器に関するものである。さらに詳しくは熱可塑性ポリエステル樹脂について難結晶化のポリマーアロイとすることにより成形加工並びにその後の熱処理を行っても被覆樹脂層の結晶化による二次加工性及び密着性劣化を生じない熱可塑性ポリエステル樹脂被覆金属板および金属容器に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、容器材料の樹脂被覆金属板および加工成型された金属容器に関しては特開昭52-65579に提唱されており、この内容は、板状の金属基質に対して結晶化度が0~30%の範囲にある熱可塑性ポリエステル樹脂フィルム層を被覆してなる被覆金属を絞り成形あるいはしごき成形し、ついでこの成形品を乾熱または湿熱処理することにより、熱可塑性ポリエステル樹脂フィルム層の結晶化度を増加させて5~50%の範囲にするものである。また、特開昭52-65588では※

$$\frac{T_{m1} - T_{m2}}{T_{m1} - T_{m2}} \times 100 = \text{アロイ化率又は}$$

【0009】 T_{m1} 又は T_{G1} :原料の結晶性ポリエステル樹脂の融点又はガラス転移温度。

T_{m2} 又は T_{G2} :原料の結晶性ポリエステル樹脂と非結晶

*テル樹脂組成物を被覆したことを特徴とする金属容器用樹脂被覆金属板。

(A) 結晶性ポリエステル95~5wt%と非晶性ポリエステル5~95wt%とを熱溶融反応させ、下記式で定義されるアロイ化率を5~100%とした熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【数1】

$$\frac{T_{G1} - T_{G2}}{T_{G1} - T_{G2}} \times 100 = \text{アロイ化率}$$

※特殊な熱可塑性ポリエステル樹脂を用いて、ある熱処理条件の下で樹脂層の結晶化度を0~30%の範囲に抑制するもの、および特開昭60-168643、特開昭60-170532並びに特開昭60-172637では絞りしごきのような高加工により熱可塑性ポリエステル皮膜の分子配向度を高めることによって耐食性を向上させることが提唱されている。

【0003】

20 【発明が解決しようとする課題】このような従来提唱されている金属容器用の樹脂被覆金属板では製缶加工並びにその後の乾燥、外面印刷、殺菌処理等の加熱処理工程において被覆されたポリエチレンテレフタレート等の樹脂の再結晶が生じるため、被覆された樹脂の密着性不良並びに耐衝撃性の劣化が問題となる。

【0004】

30 【課題を解決するための手段】本発明は、このような従来の結晶性ポリエステル樹脂に対して非結晶性ポリエステルをアロイ化することによって上記した製缶加工並びにその後の乾燥、外面印刷、殺菌処理等の加熱処理後も樹脂皮膜の結晶化を抑制し、樹脂の密着性、耐衝撃性の劣化を防止するものである。

【0005】以下、本発明について詳細に述べる。

【0006】本発明は金属板の片面あるいは両面にSn, Cr, Ni等の耐食性金属被覆を施し、さらに適時クロメート等化成処理を行った後、下記(A)の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を被覆したことを特徴とする金属容器用樹脂被覆金属板に関するものである。

40 【0007】(A) 結晶性ポリエステル95~5wt%と非晶性ポリエステル5~95wt%とを熱溶融反応させ、下記式で定義されるアロイ化率を5~100%とした熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【0008】

【数2】

$$\frac{T_{G1} - T_{G2}}{T_{G1} - T_{G2}} \times 100 = \text{アロイ化率}$$

50 性ポリエステル樹脂を完全に熱溶融反応させた時の融点又はガラス転移温度、即ち同じモノマー組成を持つランダム共重合体ポリエステル樹脂の融点又はガラス転移温

度。

T_m 又は T_g ：熱可塑性ポリエステル樹脂の融点又はガラス転移温度。

【0010】上記 T_m 、 T_m 、 T_m あるいは T_g 、 T_g 、 T_g は示差熱分析計（Perkin Elmer-7型）を用いて10℃/分で昇温して得られる融点及びガラス転移温度である。また、結晶性、非晶性の区別は、示差熱分析計を用いて同様の方法で融点のピークを発現するものを結晶性ポリエステル、また、ガラス転移温度のみを発現するもの、あるいはガラス転移温度および融点のピークが現われないものを非晶性ポリエステルという。

【0011】上記結晶性ポリエステルとは、ポリエチレンテレフタレート（以下、PETと略す）、ポリブチレンテレフタレート（以下、PBTと略す）、ポリエチレンナフタレート（以下PENと略す）およびその共重合体が例として挙げられるが、これらに限定するものではなく、少なくとも融点が200℃以上の熱可塑性ポリエステルを言う。

【0012】上記非晶性ポリエステルとは、ポリエチレンイソフタレート（以下、PEIと略す）、シクロヘキササン・ジメタール30mol%のポリエチレンテレフタレートコポリエステル、イソフタル酸20mol%以上のポリエチレンテレフタレート、ポリアリレート、ポリエステルポリカーボネート等が挙げられるが、これらに限定するものではなく、ガラス転移温度が20℃以上、好ましくは40℃以上の非晶性の熱可塑性ポリエステルを言う。

【0013】また、これらの熱可塑性ポリエステルには、必要に応じて樹脂の特性改善として公知の配合剤、例えば、酸化防止剤、熱安定剤、溶融粘度改善剤、滑剤、耐衝撃剤、顔料、染料、帯電防止剤等の配合剤を配合することができる。

【0014】以下、本発明の内容を更に詳しく説明する。

【0015】本発明にて使用する金属板としてはアルミニウム、鉄及びそれらを主体とする合金があるが、特にこれらに限定するものではなく一般に容器用素材として使用される金属素材全てにあてはまるものである。これら金属板はその用途に応じて耐食性、密着性を付与するために適時、Sn、Ni、Cr、Zn、Al等の金属めっき及びこれらの合金めっき並びにクロムまたは磷水和酸化物被覆のような表面処理が施される。これらの被覆方法は一般の電気めっき、溶融めっき、化学めっき、単なる塗布などを挙げることができる。また、これら金属板の厚みは容器の大きさ、用途等によって異なるが、一般的に0.10mm～1.5mmの範囲のものが使用される。但し、特殊な用途としては厚みが0.05～0.10mmの金属箔状のものが使用される場合もある。

【0016】これら表面処理された金属板の上に前記した熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を被覆するが、被覆

方法としては特に制限を設けるものではなく、一般的に公知の方法でフィルム状にしたものを加熱接着させるフィルムラミネーション法並びにポリエステル樹脂をダイにより溶融押出しを行って直接被覆するエキストルージョンラミネート法が好ましい。この場合、被覆された樹脂の結晶化度が後の加工及び熱処理後の樹脂層の密着性に対して重要な影響を及ぼすため、上記方法でポリエステル樹脂を金属板上に被覆した時点でのポリエステル樹脂の結晶化度はなるべく0%の非晶質が望ましい。従って、フィルムラミネーション法で用いるフィルムは成形時に延伸を加えない無延伸の非結晶のものであり且つ、熱接着後に急冷することが好ましいが、延伸フィルムでも熱接着後に再加熱溶融～急冷処理を施すことによって非結晶とすることも可能である。また、エキストルージョンラミネート法では樹脂は溶融状態から直接金属板上に被覆されるため被覆された樹脂はほぼ非結晶状態であり、実際の測定では0～3%程度の範囲であった。この場合のポリエステル樹脂の結晶化度の測定は特開昭52-65579に示されるX線回折を用いる方法に準じて行った。

【0017】次に熱可塑性ポリエステル樹脂組成物であるが、本発明において最も重要なポイントである樹脂の結晶化を防止する方法として結晶性ポリエステル樹脂と非晶性ポリエステル樹脂とを熱溶融反応させ、アロイ化したことに特徴がある。従来、熱可塑性ポリエステル樹脂は結晶性であるため金属容器として使用される際に加工性並びに密着性を満足させるために金属板に被覆された状態ではなるべく非結晶であることが好ましい。しかしながら、結晶性ポリエステル樹脂は加工によって結晶化が進み、金属容器の加工後の工程（塗装・印刷、食品の加熱殺菌レトルト処理）において更に結晶化し金属板との密着性並びに耐衝撃性が劣化するという大きな問題があった。また、非結晶ポリエステルは従来より知られた樹脂であるが、この樹脂単独では融点が低く加工時の溶融による焼き付き現象の発生、並びに耐衝撃性が劣るという問題があった。従って、これらの樹脂を単に混合することによる改善方法が容易に考えられるが、実際にこれら結晶性ポリエステルと非結晶性ポリエステルをそれぞれ0～50%ずつ混合したものを作製し、金属体に被覆したものを評価した結果、加工性、耐衝撃性については非結晶ポリエステル樹脂の短所が、また、加工、加熱処理後の密着性、耐衝撃性については結晶化ポリエステル樹脂の短所が顕著に現われ、実用化可能な樹脂は作製できなかった。しかしながら、本発明者らはこれらの結晶性ポリエステル樹脂と非結晶性ポリエステル樹脂を単に混合するものではなく、非結晶性ポリエステル樹脂としてPET～PEI共重合樹脂を用いて樹脂溶融時にこれらの樹脂の一部でエステル交換反応を積極的に起こさせた所謂ポリマーアロイとすることによって金属容器としての性能を満足する被覆樹脂を得ることを見出し

た。この樹脂組成物は、結晶性ポリエステル95～5wt%と非結晶性ポリエステル5～95wt%とを熱溶解させ、アロイ化率を5～100%にコントロールすることにより製造可能となる。また、このアロイ化ポリエステル樹脂の非晶性ポリエステルの配合比率は使用される金属缶の種類、用途によってその最適組成は異なり、比較的加工度の低い折曲げ加工、プレス打ち抜き加工、缶蓋巻き締め加工、絞り加工等で缶内容物充填後の殺菌熱処理の無いもの若しくは軽微なものに対しては5～40%の範囲の配合比率のものでこれらの加工並びに熱処理を行った後でも、その結晶化度は0～5%未満を維持し、鋼板との密着性並びに耐衝撃性は十分に満足される。また、前述した比較的低加工度のものでも殺菌熱処理の厳しい条件の場合並びにやや加工度の高いものに対して厳しい熱処理を施した場合では更に非晶性ポリエステルの配合比率を高くする必要がある、この場合の実際の最適範囲は40～95%とかなり高い側に変位する(図1参照)。

【0018】これらアロイ化ポリエステル樹脂皮膜の厚みとしては用いる金属缶の種類、用途によって異なるが、一般的に5～200ミクロン、特に10～100ミクロンの範囲が好ましい。この場合の下限側は樹脂の耐食性、加工時の焼付きによって決定され、上限についてはコストの問題により決定される。

【0019】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明の内容を説明する。

【0020】実施例-1

通常の方法で冷間圧延、および焼鈍された低炭素冷延鋼板に通常の方法で脱脂・酸洗を行った後、通常のSnめっきまたはSn-Ni, Sn-Zn合金めっきを0.05～11.2(g/m²)施し、更にクロメート処理を施した後、非晶性ポリエステルの配合比率5～40%、アロイ化率20～40%のアロイ化ポリエステル樹脂を被覆し各種評価試験に供した。

【0021】実施例-2

実施例-1においてアロイ化ポリエステル樹脂の非晶性ポリエステルの配合比率を40～95%、アロイ化率を40～100%とした樹脂を被覆し各種評価試験に供した。

【0022】実施例-3

通常の方法で冷間圧延、および焼鈍された低炭素冷延鋼板に通常の方法で脱脂・酸洗を行い、更に通常のCrめっきを1～200(mg/m²)施した後、非晶性ポリエステルの配合比率5～40%、アロイ化率20～40%のアロイ化ポリエステル樹脂を被覆し各種評価試験に供した。

【0023】実施例-4

実施例-3においてアロイ化ポリエステル樹脂の非晶性ポリエステルの配合比率を40～95%、アロイ化率を

40～100%とした樹脂を被覆し各種評価試験に供した。

【0024】実施例-5

通常の方法で冷間圧延、および焼鈍されたアルミニウム板に通常の方法で脱脂・酸洗を行った後、クロメート処理を施した上に、非晶性ポリエステルの配合比率5～40%、アロイ化率20～40%のアロイ化ポリエステル樹脂を被覆し各種評価試験に供した。

【0025】実施例-6

実施例-5においてアロイ化ポリエステル樹脂の非晶性ポリエステルの配合比率を40～95%、アロイ化率を40～100%とした樹脂を被覆し各種評価試験に供した。

【0026】比較例-1

通常の方法で冷間圧延、および焼鈍された低炭素冷延鋼板に通常の方法で脱脂・酸洗を行った後、通常のSnめっきまたはSn-Ni, Sn-Zn合金めっきを0.05～11.2(g/m²)施し、更にクロメート処理を施した後、非晶性ポリエステルの配合比率を0%、アロイ化率0%の結晶性ポリエステル樹脂を被覆し各種評価試験に供した。

【0027】比較例-2

通常の方法で冷間圧延、および焼鈍された低炭素冷延鋼板に通常の方法で脱脂・酸洗を行い、更に通常のCrめっきを1～200(mg/m²)施した後、非晶性ポリエステルの配合比率50%、アロイ化率5%のアロイ化ポリエステル樹脂を被覆し各種評価試験に供した。

【0028】比較例-3

通常の方法で冷間圧延、および焼鈍されたアルミニウム板に通常の方法で脱脂・酸洗を行った後、クロメート処理を施した上に、非晶性ポリエステル樹脂の配合比率を0%、アロイ化率0%の結晶性ポリエステル樹脂を被覆し各種評価試験に供した。

【0029】比較例-4

通常の方法で冷間圧延、および焼鈍された低炭素冷延鋼板に通常の方法で脱脂・酸洗を行った後、通常のSnめっき2.8(g/m²)施し更にクロメート処理を施した後、非晶性ポリエステルの配合比率100%の非晶性ポリエステル樹脂を被覆し各種評価試験に供した。

【0030】比較例-5

通常の方法で冷間圧延、および焼鈍された低炭素冷延鋼板に通常の方法で脱脂・酸洗を行い、更に通常のCrめっきを90(mg/m²)施した後、非晶性ポリエステルの配合比率100%の非晶性ポリエステル樹脂を被覆し各種評価試験に供した。

【0031】比較例-6

通常の方法で冷間圧延、および焼鈍されたアルミニウム板に通常の方法で脱脂・酸洗を行った後、クロメート処理を施した上に、非晶性ポリエステルの配合比率100%の非晶性ポリエステル樹脂を被覆し各種評価試験に供

した。

【0032】以上、本発明実施例、比較例を以下に示す
(a)～(c)の処理に供し、特性としてX線回折法による結晶化度の測定並びに以下に示す耐衝撃試験(d)を比較した。

*【0033】第1表に本発明実施例、比較例に用いた熱可塑性ポリエステル樹脂の組成と熱分析結果を示す。

【0034】

【表1】

第1表

実施例 No.	熱可塑性ポリエステル樹脂の組成		DSC(°)に変わるピーク温度						計算式での アロイ化率 (%)
	結晶性ポリエステル	非晶性ポリエステル	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	T _{m3} (°C)	T _{g1} (°C)	T _{g2} (°C)	T _{g3} (°C)	
1-1,3-1,5-1	J-125(e1) 95wt%	A(e2) 5wt%	255	240	252.0	-	-	-	20.0
1-2,1-5,1-6, 3-5,5-5	J-125(e1) 80wt%	A(e2) 20wt%	255	235	249.7	-	-	-	26.5
1-4,3-1,3-4, 5-1,5-1	J-125(e1) 70wt%	B(e3) 30wt%	-	-	-	76.0	70.0	74.8	20.0
1-1,1-1,1-1-8, 2-1,6-1	J-125(e1) 60wt%	B(e3) 40wt%	255	230	245.0	-	-	-	40.0
3-3,4-1,5-3	J-125(e1) 50wt%	A(e2) 40wt%	-	-	-	76.0	70.0	73.0	50.0
2-2,4-2,6-2	J-125(e1) 45wt%	A(e2) 55wt%	-	-	-	76.0	70.0	72.4	60.0
2-1,2-5,2-7, 4-1,6-1	J-125(e1) 20wt%	B(e3) 80wt%	255	230	240.0	-	-	-	50.0
2-5,4-5,6-5	J-125(e1) 20wt%	A(e2) 80wt%	-	-	-	76.0	70.0	70.0	100.0
2-3,4-3,6-3	J-125(e1) 5wt%	A(e2) 95wt%	255	215	213.0	-	-	-	60.0
比較例1,3	J-125(e1) 100wt%	A(e2) 0wt%	255	-	255.8	-	-	-	0.0
比較例2,	J-125(e1) 50wt%	A(e2) 50wt%	255	235	254.2	-	-	-	4.0
比較例4,5,6	J-125(e1) 0wt%	A(e2) 100wt%	-	-	-	-	-	-	-

a) DSC : Parkin Elmer-7型 示差熱分析計

e1 J-125 : 三井ベクト(株)製結晶性ポリエステル

e2 A : 非晶性ポリエステル(LA/TA/EG=50/50/100 mol%, 固有粘度0.85)

e3 B : イーストマンコダック社製ポリエステル(TA/CHDM/EG=100/30/70 mol%)

【0035】(a)加工試験

加工試験は100×30mmの供試材を通常の引っ張り試験機を用いて行ない、長さ比率で30%の引っ張り加工を与えた。

【0036】(b)加熱処理

加熱処理は乾燥炉を用いて空気中で200℃、10分間行った。

【0037】(c)レトルト処理

レトルト処理は通常の加圧釜を用いて120℃の純水中で90分間行った。

【0038】(d)耐衝撃試験

耐衝撃試験は上記(a)、(b)、(c)の試験を単独

若しくは複合して行った後、重量300gの鋼球を高さ50cmから落下させた衝撃部をERV試験によって樹脂皮膜の欠陥を測定した。

30 【0039】※ERV試験方法：1.0%食塩水中において測定試料を陽極とし、対極としての白金との間に+6Vの電圧を印加したときに流れる電流値を測定し、その大きさによって皮膜の健全性を評価する方法。

【0040】以上テスト結果を第2表にまとめて示した。

【0041】

【表2】

第 2 表

供試材	基板	メッキ被膜付着量				PET皮膜結晶化度(%)			(d) ERV試験	備考
		Ni(g/m ²)	Sn(g/m ²)	Zn(g/m ²)	Cr(mg/m ²)	(a)	(b)	(c)		
実	1-1	Fe	—	2.8	—	3~6	0~4	—	—	○
	1-2	↑	—	2.8	—	3~6	0~3	—	—	○
	1-3	↑	—	2.8	—	3~6	↑	—	—	○
	1-4	↑	—	5.6	—	3~6	↑	—	—	○
	1-5	↑	—	0.8	—	3~6	↑	—	—	○
	1-6	↑	—	2.8	—	20	↑	—	—	○
	1-7	↑	0.1	0.8	—	20	↑	—	—	○
	1-8	↑	—	2.8	0.5	20	↑	—	—	○
施	2-1	Fe	—	2.8	—	3~6	↑	2~4	—	○
	2-2	↑	—	2.8	—	3~6	↑	1~4	—	○
	2-3	↑	—	2.8	—	3~6	↑	0~3	1~3	○
	2-4	↑	—	5.6	—	3~6	↑	1~3	2~4	○
	2-5	↑	—	2.8	—	20	↑	↑	↑	○
	2-6	↑	0.1	0.8	—	20	↑	↑	↑	○
	2-7	↑	—	2.8	0.5	20	↑	↑	↑	○
	2-8	↑	—	2.8	—	20	↑	↑	↑	○
例	3-1	Fe	—	—	—	90	0~4	—	—	○
	3-2	↑	—	—	—	90	0~3	—	—	○
	3-3	↑	—	—	—	90	↑	—	—	○
	3-4	↑	—	—	—	10	↑	—	—	○
	3-5	↑	—	—	—	200	↑	—	—	○
	4-1	Fe	—	—	—	90	↑	2~4	—	○
	4-2	↑	—	—	—	90	↑	1~4	—	○
	4-3	↑	—	—	—	90	↑	0~3	1~3	○
	4-4	↑	—	—	—	10	↑	1~3	2~4	○
	4-5	↑	—	—	—	200	↑	↑	↑	○

【0042】

【表3】

第 2 表 (続き)

供試材	基板	メッキ被膜付着量				PET皮膜結晶化度(%)			(d) ERV試験	備考
		Ni(g/m ²)	Sn(g/m ²)	Zn(g/m ²)	Cr(mg/m ²)	(a)	(b)	(c)		
実	5-1	Al	—	—	—	10~50	0~4	—	—	○
	5-2	↑	—	—	—	10~50	0~3	—	—	○
	5-3	↑	—	—	—	10~50	↑	—	—	○
	5-4	↑	—	—	—	5	↑	—	—	○
	5-5	↑	—	—	—	100	↑	—	—	○
	6-1	Al	—	—	—	10~50	↑	2~4	—	○
	6-2	↑	—	—	—	10~50	↑	1~4	—	○
	6-3	↑	—	—	—	10~50	↑	0~3	1~3	○
施	6-4	↑	—	—	—	5	↑	1~3	2~4	○
	6-5	↑	—	—	—	100	↑	↑	↑	○
例	1-1	Fe	—	2.8	—	3~6	5~10	—	—	×
	1-2	↑	—	2.8	—	20	↑	—	—	×
	1-3	↑	—	5.6	—	3~6	↑	—	—	×
	1-4	↑	—	0.8	—	3~6	↑	—	—	×
	1-5	↑	0.1	0.8	—	20	↑	—	—	×
	1-6	↑	—	3.0	0.5	20	↑	—	—	×
	2-1	Fe	—	—	—	90	↑	—	—	×
	2-2	↑	—	—	—	10	↑	—	—	×
較	2-3	↑	—	—	—	200	↑	—	—	×
	3	Al	—	—	—	10~50	↑	—	—	×
	4	Fe	—	2.8	—	3~6	0	0	0	×
	5	Fe	—	—	—	90	↑	↑	↑	×
	6	Al	—	—	—	10~50	↑	↑	↑	×

【0043】

【発明の効果】以上述べたように本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を被覆することによって得られた金属板は簡単な容器への加工並びに、印刷・レトリート等の熱処理を行ってもポリエステル樹脂の結晶化度は殆ど変化せず、密着性・耐衝撃性に優れた容器用素材の提供の

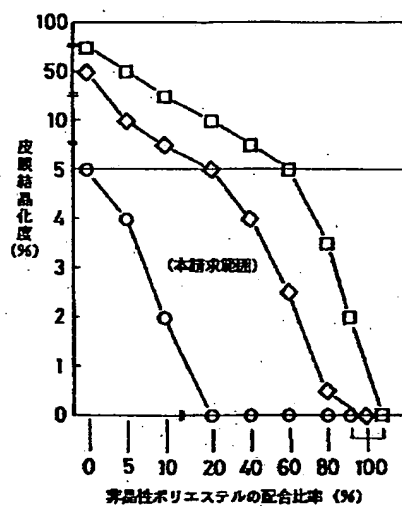
供給を可能とするものであり、製缶メーカーでの塗装工程省略による缶製造コストの低減が図れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ラミネートされたPET皮膜の非晶性ポリエステルの配合比率と結晶化度の関係を各種処理条件について整理した一例である。

【図1】

図1



非晶性ポリエステル配合比率と各種熱処理条件における
結晶化率との関係
(○-引張り加工のみ、◇-引張り加工+加熱処理、
□-引張り加工+加熱処理+レトリート処理)

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 63/183	NME	7211-4J		
// B 2 9 K 67:00				
B 2 9 L 22:00		4F		

(72)発明者 新美宏二

山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 平岡孝之

山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内